云 南 植 物 研 究　1993; **15** (4): 409—412
Acta Botanica Yunnanica

三七根的微量成分(1)

赵 平[2] 刘玉清[1] 杨崇仁[1+]
([1] 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)
([2] 贵州省中医研究所, 贵阳 550002)

摘要 从三七(*Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen)根中分到 1 个新的微量皂甙, 命名为三七皂甙 R_7(notoginsenoside R_7), 其结构经光谱分析和化学方法证明为人参二醇−3−O−β−D−葡萄吡喃糖甙(panaxadiol−3−O−β−D−glucopyranoside); 此外, 还分到 1 个已知的炔烯类化合物．人参炔三醇(panaxytriol)。
关键词 三七; 五加科; 达马烷型皂甙; 人参二醇; 三七皂甙 R_7;人参炔三醇

MINOR COSTITUENTS FROM THE ROOTS OF PANAX NOTOGINSENG (1)

ZHAO Ping[2], LIU Yu−Qing[1], YANG Chong−Ren[1+]
([1]*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)
([2]*Guizhou Institute of Traditional Chinese Medicine*, Guiyang 550002)

Abstract A new minor saponin, named notoginsenoside R_7, was isolated from the roots of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen. Its structure was established to be panaxadiol−3−O−β−D−glucopyranoside by means of chemical and spectral methods.In addition,a known polyacetylene compound, panaxytriol was isolated.
Key words *Panax notoginseng;* Araliaceae; Dammarane saponins; Panaxadiol; Notoginsenoside R_7; Panaxytriol

三七(*Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen) 为著名的传统中药, 我们曾报道从根中分离到多种达马烷型三萜皂甙〔1—5〕。近年来, 三七的药理研究揭示其具有多种的生理活性, 为了继续寻找新的活性成分, 进一步对根的微量成分进行深入地研究是很必要的。

三七根按常法提取得到的粗皂甙经硅胶柱层析和反相柱层析反复分离, 共得到 6 个首次从三七根中分到的微量皂甙。本文报道其中 1 个的化学结构, 另 5 个微量皂甙的化学研究将另文报告。

近来对人参的脂溶性成分进行了研究, 从中得到了一些炔烯类化合物〔6—8〕, 经药理研究表明该类成分具有较强的抗癌活性〔8〕及防癌活性。考虑到三七与人参在植物学上的亲缘关系, 我们对三七根的脂溶性成分亦进行了研究, 从中分到 1 个微量的已知炔烯类成分, 本文亦对该化合物的分离鉴定进行报道。

化合物 1 为灰黄色粉末, 得率为 0.00118%, mp 167—169℃(dec.), $[\alpha]_D^{24}$+3.83 ° (MeOH; C 0.392); 负离子 FAB−MS 出现准分子离子峰 m／z 621$[M-H]^-$以及碎片离子峰 m／z 493[621−128($C_8H_{16}O$, 侧

+通讯联系人

1993−05−24 收稿

链)]⁻、459[621−162(Glc)]⁻，推测 1 的分子式为 $C_{36}H_{62}O_8$，并提示有 1 个六碳糖基的存在；^{1}H NMR 谱也显示 1 个 β 构型的吡喃糖基的端基质子信号[δ4.94(1H,d, J=7.76Hz)]；1 的^{13}C NMR 谱与人参二醇(panaxadiol)(3)相比较，除增加一组葡萄吡喃糖基的共振信号及甙元部分 C−2、C−3 的化学位移发生变化外，其余碳的化学位移值完全吻合。甙元的 C−2 向高场位移 1.5ppm 至 δ26.8，C−3 向低场位移 10.8ppm 至 δ88.8，这与文献报道的−O−β−D−葡萄吡喃糖甙的配糖位移效应是一致的[9]。据此推定 1 的糖基是连接在甙元的 3 位上；同时，**1** 的酸水解反应产物显示有 D−葡萄糖的存在，甙元部分检出人参二醇(3)，因此，化合物 1 的结构证明为人参二醇−3−O−β−D−葡萄吡喃糖甙(panaxadiol−3−O−β−D−glucopyranoside)(1)。命名为三七皂甙 R_7(notoginsenoside R_7)。人参二醇是人参属植物中的达马烷型皂甙在酸水解过程中其真甙元原人参二醇(protopanaxadiol)的侧链环合的工作产物，以前未直接从植物体中分离到。我们及许多学者早年的工作曾证明原人参二醇型皂甙在 50%醋酸、0.1mol／L 盐酸水解以及水和稀醇加热条件下，可转化为 C−20 位失去糖基的次甙，侧链并不发生变化。在硫酸中加热水解，才使侧链环合形成人参二醇[10]。这次从 50kg 三七根的乙醇提取物中未经任何酸碱处理而分离到微量的人参二醇的配糖体，提示人参二醇不仅是原人参二醇的工作产物，或许也可能在三七体内的次生代谢过程中转化形成。

化合物 **2** 为无色片状物，得率为 0.0008%，mp 78—79℃；该化合物对光不稳定，放置后逐渐变红。IR 谱显示有 3300、2255、1622cm^{-1} 的特征吸收，表明分子中有羟基、炔键和烯键的存在；EI−MS 给出分子离子峰 m／z 278，推测其分子式为 $C_{17}H_{26}O_3$，各碎片离子提示 **2** 为直链不饱和脂肪族化合物。结合^{1}H NMR 和^{13}C NMR 的共振信号，说明 **2** 是一个炔烯类化合物，经与文献[6,8]中 panaxytriol 对照，二者物理常数和光谱数据完全吻合，表明 **2** 即为人参炔三醇(panaxytriol)。最近的研究表明，人参炔三醇对 MK−1,B16,L929, SW620, HeLa 等人体肿瘤细胞均有较强的细胞毒活性[8]；对非洲淋巴细胞瘤病毒(Epstein−Barrvirus)的抗病毒活性，表明其具有防癌活性。显然，人参炔三醇是三七和人参抗癌和防癌的主要活性成分之一。

1 R = -β-D-glucopyranosyl

3 R = H

2

实验部分

熔点未经校正。IR 用 Perkin–Elemer 577 仪测定，KBr 压片；FAB–MS 用 ZAB–HS 仪测定，EI–MS 用 Finnigan–4510 质谱仪测定，加速电压为 70ev；核磁共振仪为 Bruker AM–400 型，pyridine–d_5 作溶剂，TMS 作内标。

三七干根(50kg)用乙醇抽提，乙醇提取液减压浓缩后混悬于水中，依次用石油醚和水饱和的正丁醇萃取，所得的石油醚提取物为脂溶性部分(780g)，正丁醇提取物为粗皂甙部分(5805g)。

粗皂甙(213g)经硅胶柱层析，$CHCl_3$–MeOH–H_2O(50:10:1→20:10:1)梯度洗脱，其中 50:10:1 洗脱部分中的 1 个流分经用硅胶柱反复层析，以 $CHCl_3$–MeOH(15:1→9:1)梯度洗脱，得到三七皂甙 R_7(1)(590mg; 0.00118%)。

脂溶性部分(780g)用含水甲醇溶解，依次用石油醚、乙醚、氯仿萃取。取氯仿提取物(22g)经硅胶柱层析反复分离，石油醚–丙酮(10:1→3:1)梯度洗脱，其中 6:1 洗脱的一个组分浓缩静置，析出无色冻状物，过滤，冻状物用石油醚反复洗涤，得到人参炔三醇(2) (400mg;0.0008%)。

三七皂甙 R_7(1): 灰黄色粉末，mp 167—169℃ (dec.), $[\alpha]_D^{24}$+3.83 ° (MeOH; c 0.392); FAB–MS m / z: 621$[M(C_{36}H_{62}O_8)-H]^-$, 493$[621-128(C_8H_{16}O,$ 侧链$)]^-$, 459$[621-162(Glc)]^-$; ^{1}H NMR: δ0.80(3H, s,CH_3–4α), 0.91(3H,s, CH_3–14α), 0.93(3H, s,CH_3–10β), 0.99(3H,s,CH_3–8β), 1.20(3H,s,CH_3–4β), 1.21(3H,s,CH_3–20α), 1.24,1.31(3H each,s, 2xCH_3–25), 3.36(1H,m,H–3α), 3.76(1H,m,H–12α), 4.94(1H, d, J=7.76Hz, Glc H–1), 6.09(1H,s,OH–12β)。^{13}C NMR: 甙元部分 δ39.2(t, C–1), 26.8(t, C–2), 88.8(d, C–3), 40.1(s,C–4), 56.4(d,C–5), 18.5(t,C–6), 35.9(t, C–7), 37.0(s,C–8), 50.2(d,C–9), 39.7(s,C–10), 31.2(t,C–11), 70.3(d,C–12), 49.9(d,C–13), 51.4(s,C–14), 31.4(t,C–15), 25.4(t,C–16), 55.0(d,C–17), 16.6(q,C–18), 16.4(q, C–19), 77.0(s,C–20), 27.4(q,C–21), 35.3(t,C–22), 30.0(t, C–23), 36.6(t,C–24), 73.1(s, C–25), 33.2(q,C–26), 19.7(q,C–27), 28.2(q,C–28), 15.9(q,C–29), 17.3(q,C–30); 糖基部分 δ107.0(d, C–1), 75.8(d,C–2), 78.8(d,C–3), 71.9(d,C–4), 78.4(d,C–5), 63.1(t,C–6)。

人参炔三醇(2): 无色片状物，mp 78—79℃；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3300(OH), 2255(C≡C), 1622(C=C)。EI–MS m / z:278$[M(C_{17}H_{26}O_3)]^+$, 260$[M-H_2O]^+$, 159, 119, 102。^{1}H NMR:δ0.89(br t, J=7.0Hz,CH_3–17), 1.20—1.50(m, H–11—16), 2.58(ddd, J=17.3, 6.6, 1.0Hz, Ha–8), 2.59(ddd,J=17.3, 5.7, 1.0Hz, Hb–8), 3.59(br td, J=6.4Hz, H–10), 3.65(br td,J=6.2, 4.1Hz, H–9), 4.92(br d, J=5.0Hz, H–3), 5.26(ddd, J=10.1, 1.4, 1.0Hz, Ha–1), 5.47(ddd, J=17.1, 1.4, 1.0Hz, Hb–1), 5.95(ddd, J=17.1, 10.1,5.4Hz, H–2); ^{13}C NMR:δ117.1(t,C–1), 136.2(d, C–2), 63.5(d, C–3), 74.9(s,C–4), 70.9(s,C–5), 66.6(s, C–6), 78.2(s, C–7), 25.6(t, C–8), 72.2(d, C–9), 73.1(d, C–10), 33.6(t, C–11), 25.0(t, C–12), 29.5(t, C–13) , 29.2(t, C–14), 31.8(t, C–15), 22.6(t,C–16), 14.0 (q, C–17)。

三七皂甙 R_7(1)的酸水解: 1(5mg)用 5%H_2SO_4–EtOH 溶解后在 80℃水浴上放置 2h，水解液加水稀释后用 $CHCl_3$ 萃取 3 次，$CHCl_3$ 萃取液浓缩至干得甙元部分，经与人参二醇标准品进行 TLC 对照[$CHCl_3$: MeOH(9:1)]，证明 1 的甙元为人参二醇；水溶液经常法处理后进行 TLC 分析，iso–PrOH—1 / 30M H_3BO_3(85:15)展开，苯胺–邻苯二甲酸盐显色，检出 D–葡萄糖(R_f0.62)。

致谢 本室仪器组测定 IR、EI–MS 和 NMR，日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB–MS，本所民族植物室李炳钧先生测定$[\alpha]_D$。

参 考 文 献

〔1〕 伍明珠.滇产植物的皂素成分研究IV.中药三七的两种皂甙.云南植物研究 1979;**1**(1):471

〔2〕 杨崇仁,王国燕,伍明珠等.三七芦头的皂甙成分.药学通报 1985;**20**(6):337

〔3〕 杨崇仁,崔占和,伍明珠等.生三七和熟三七皂甙成分的分离和鉴定.中药通报 1985;**10**(9):417

〔4〕 Matsuura H, Kasai R, Tanaka O et al. Further studies on dammarane– saponins of Sanchi–Ginseng. *Chem Pharm Bull* 1983;**31**(7):2281

〔5〕 Zhou J, Wu M Z, Taniyasu S et al. Dammarane–saponins of Sanchi– Ginseng, roots of *Panax notoginseng* (Burk.) F.H. Chen(Araliaceae): Structures of new saponins, notoginsenoside–R_1 and –R_2 and identification of Ginsenoside–$Rg_2$and –Rh_1. *Chem Pharm Bull* 1981;**29**(10):2844

〔6〕 Hirakura K, Morita M, Nakajima K et al. Polyacetylenes from the roots of *Panax ginseng*. *Phytochemistry* 1991;**30**(10):3327

〔7〕 Fujimoto Y, Satoh M. A new cytotoxic chlorine–containing polyacetylene from the callus of *Panax ginseng*. *Chem Pharm Bull* 1988;**36**(10):4206

〔8〕 Matsunaga H, Katano M, Yamamoto H, et al. Studies on the panaxytriol of *Panax ginseng* C.A.Meyer. isolation, determination and antitumor activity. *Chem Pharm Bull* 1989;**37**(5):1279

〔9〕 Kasai R, Suzuo M, Asakawa J, et al. Carbon–13 chemical shifts of isoprenoid– β–D–glucopyranosides and –β–D–mannopyranosides. stereochemical influences of aglycone alcohols. *Tetrahedron Letters* 1977;**2:** 175

〔10〕 杨崇仁,倪凤仪,周俊.三七中达马烷型皂甙的热不稳定性及酸水解产物.云南植物研究 1986;**8**(1):87

* * * * * * * * * *

《云南植物研究》植物化学论文作者须知

为使本期刊植物化学论文格式规范化，除按本刊征稿简则外，另补充如下规定，务请作者参阅本规定撰写论文。

1.研究论文及简报的基本格式参照本刊1993年（15卷）第1—2期。

2.植物材料应附正确的拉丁学名、产地、数量和制备方法。

3.化学结构图须另页绘制，基团标注无误，在文稿内注明插图位置。常见化合物的结构不必给出。表插入文中适当位置，图表应附相应的英文。

4.参考文献按出现的先后顺序在文中注明，著录格式见本刊"征稿简则"，其中，英文期刊名的缩写参照CA，但不加点，不可随意缩写，如：Phytochem（正确为Phytochemistry），Tetra（正确为Tetrahedron）。

5.实验部分必须简明扼要，但要使实验化学家能够据此重复出该实验，可以省略的一些实验细节：(1)常规衍生物(如乙酰化物)的制备方法；(2)化合物分离的细节，如装柱，TLC板，柱子及分馏的大小等；(3)仪器（不包括型号）及化学试剂的商业来源。

6.新化合物采用IUPAC命名规则给出一个完整的系统名，若有必要可再取一个得体的俗名。文中化合物第一次出现时若注有编号，下文均以编号代表。

7.每个化合物尽可能标出得率，如：化合物3（510mg; 0.0031%）。结晶须指明所用溶剂，如：白色针晶（MeOH），熔点的表示法，如：mp 259—261 ℃。液体化合物的折射率表示法，如 n_D^{22}1.653。

（下转426页）